

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-212101

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

---

(51)Int.Cl. G02F 1/1339  
G02F 1/1341

---

(21)Application number : 10-016882

(71)Applicant : SEKISUI FINECHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1998

(72)Inventor : SAINAI KAZUO  
YAMADA TOICHI

---

## (54) SPRAYING METHOD OF SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent a spacer from moving on a substrate after spraying by a simple operation without using a component such as an adhesive which degrades the performance of a liquid crystal display element by using a mixture liquid of water and an org. solvent as a dispersion medium and controlling the difference in solubility parameters between water and the org. solvent to a specified range.

**SOLUTION:** The dispersion medium is a mixture liquid of water and an org. solvent, and the difference in the solubility parameters between the water and the org. solvent is controlled to 4 to 13. The weight ratio of the water to the org. solvent in the dispersion medium is preferably controlled to (water):(org. solvent)=1:0.005 to 1:1. If the ratio is less than 1:0.005, the spacer might move on the substrate after sprayed, while the ratio exceeds 1:1, the effect is saturated, which means economically disadvantageous. This org. solvent preferably has 50 to 300° C boiling point. After the dispersion liquid containing dispersion of the spacer for a liquid crystal display element is sprayed on a substrate, the substrate is preferably heated to 50 to 300° C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components which is the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components which consists of sprinkling said dispersion liquid on a substrate after distributing the spacer for liquid crystal display components in a dispersion medium and obtaining dispersion liquid, and is characterized by for said dispersion medium being a mixed solvent of water and an organic solvent, and the differences of the solubility parameter of water and an organic solvent being 4-13.

[Claim 2] The weight ratio of water and an organic solvent is the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components according to claim 1 characterized by being : (water) (organic solvent) =1:0.005-1:1.

[Claim 3] The sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components according to claim 1 or 2 characterized by heating said substrate in temperature of 50-300 degrees C after sprinkling on a substrate the dispersion liquid which distributed the spacer for liquid crystal display components.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the sewage sprinkling to the substrate of the spacer for liquid crystal display components used in order to control spacing of a substrate to homogeneity and accuracy in the liquid crystal display component which enclosed liquid crystal into the liquid crystal cell which two transparence substrates with an electrode (henceforth a "substrate") were made to counter, and has been arranged.

[0002]

[Description of the Prior Art] Spraying to the substrate of the spacer for liquid crystal display

components was performed by the approach (wet sewage sprinkling) of distributing various kinds of solvents and sprinkling the spacer of the fixed particle size which consists of plastics or an inorganic material from the former, to a substrate, or the approach (dry type sewage sprinkling) of sprinkling to a substrate without completely using a solvent.

[0003] However, the spacer sprinkled by doing in this way had the problem the spacer once arranged on a substrate carries out [ a problem ] scattering disappearance in the process which assembles the empty cell before injecting liquid crystal into a liquid crystal display component on the occasion of spraying of the air to the substrate top performed in order to remove the foreign matter on a substrate etc., or attraction.

[0004] Furthermore, after setting like the assembler of an empty cell and sprinkling a spacer to one substrate, there was also a problem which a spacer moves or carries out scattering disappearance with few wind pressures at the time of laying the substrate of another side on top of it.

[0005] In order to solve such a problem, a glue line is prepared on the surface of a spacer, and the approach of making paste up a spacer on a substrate and making it fix to it etc. is proposed.

[0006] The titanate-acid ghost layer which processes a titanate organic compound on the surface of a particle, and is obtained is formed in JP,1-247155,A, and the double layer system detailed object for spacers with which the hot melt mold adhesive property resin layer is prepared in the front face of this titanate-acid ghost layer is indicated.

[0007] It faces sprinkling a spacer on a substrate and fixing to JP,2-297518,A, and after sprinkling on a substrate the spacer dispersion liquid which come to blend a meltable radical polymerization nature partial saturation radical content compound with the dispersion medium and this dispersion medium which distribute a spacer and a spacer, while carrying out evaporation to dryness of the spacer dispersion liquid, the approach of carrying out the polymerization of the radical polymerization nature partial saturation radical content compound is proposed.

[0008] However, in the approach of preparing a glue line on the surface of a spacer in this way, making paste up a spacer on a substrate, and making it fix, generally, even if the constituent is the organic substance and it is an inorganic substance, it is difficult to cover an adhesive resin layer on the surface of a particle, and there is a fault from which the adhesive resin layer covered on the particle front face tends to be desorbed.

[0009] And by the approach of covering a hot melt mold adhesive property resin layer to a spacer, and preventing such desorption, since it uses by making this hot melt mold adhesive property resin into the gestalt of a heat solution or dispersion liquid, a result from which the spacer covered with the hot melt mold adhesive property resin layer is not obtained without impurity, and that in which the impalpable powder of hot melt mold adhesive property resin was intermingled so much as by-products other than the specified substance is obtained will be brought.

[0010] Thus, the obtained spacer was very difficult to separate a by-product from a spacer, and the by-product floated in liquid crystal, the orientation of liquid crystal was disturbed, and it had the fault which causes the performance degradation of a liquid crystal display component.

[0011] Moreover, while carrying out evaporation to dryness of the spacer dispersion liquid distributed on the substrate, a radical polymerization nature partial saturation radical content compound is set to the approach of carrying out a polymerization. All the radical polymerization nature partial saturation radical content compounds contained in spacer dispersion liquid cannot serve as a component which carries out a polymerization and pastes up a spacer on a substrate. The radical polymerization nature partial saturation radical content compound which remains without carrying out a polymerization was eluted in liquid crystal, and disturbed the orientation of liquid crystal, and it had the fault which causes the performance degradation of a liquid crystal display component.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the sewage sprinkling of the spacer which does not move on a substrate after spraying by simple actuation, without using the

component for which the engine performance of liquid crystal display components, such as adhesives, is reduced in view of the above-mentioned actual condition.

[0013]

[Means for Solving the Problem] This invention is the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components which consists of sprinkling said dispersion liquid on a substrate after distributing the spacer for liquid crystal display components in a dispersion medium and obtaining dispersion liquid, and said dispersion medium is a mixed solvent of water and an organic solvent, and it is the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components characterized by the differences of the solubility parameter of water and an organic solvent being 4-13. Below, this invention is explained in full detail.

[0014] In the sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components of this invention, the description is in the dispersion medium which constitutes the dispersion liquid which distribute the spacer for liquid crystal display components. The above-mentioned dispersion medium consists of water and an organic solvent, and the difference of the solubility parameter is important for it. When the differences of the above-mentioned solubility parameter are 4-13, this invention persons find out that a very good result is obtained, and complete this invention.

[0015] In this description, a "solubility parameter" means what is indicated ranging from the 330th page to the 335th page of the 3rd edition of an adhesion handbook (1996, Nikkan Kogyo Shimbun issuance).

[0016] Those solubility parameters (SP) and molar volume (V) have played the important role, and the compatibility of a solvent dissolves it, when SP and V of solvents approach mutually. However, even if SP and V are mutually separated, when hydrogen bond works between mutual molecules, it dissolves.

[0017] SP of a solvent is the practical and convenient scale which can presume the solubility between solvents quantitatively. SP of the above-mentioned solvent can determine by the degree type from a mol gravitation constant [ being small (Small) ] ( $\Delta F$ ).

[0018]  $\Delta = \sigma \Delta F / V$  (1)

Molar volume =  $M/d$  of the mol gravitation constant of a  $\Delta = SP$  value and a  $\Delta F =$  atomic group and  $V =$  solvent is expressed here.

[0019] Although  $\Delta F$  value of each [ small \*\* and ] atomic group was used as the chart, SP value calculated from the above-mentioned formula (1) using this value was inaccurate in the solvent with radicals which carry out hydrogen bond, such as an OH radical. Okitsu proposed  $\Delta F$  more exact than small  $\Delta F$  in consideration of this point. Moreover, Okitsu shows  $\Delta F$  and  $\Delta v$  of each of this amended group in the page [ 332nd ] table of the adhesion handbook quoted previously.

[0020] If these values are used, SP and V can be simultaneously determined from the following type (2) and the following type (3).

[0021]  $\Delta = \sigma \Delta F / \sigma \Delta v$  (2)

$V = \sigma \Delta v$  (3)

[0022] In this invention, SP of water can illustrate the following from it being 21.2 as an organic solvent whose differences of the solubility parameter mixed with water are 4-13. The figure in the parenthesis after the following instantiation is SP's value calculated using  $\Delta F$ ,  $\Delta v$  and the above-mentioned formula (2) of each atomic group shown in Okitsu's formula, and the above-mentioned formula (3).

[0023] A. methanol (14.4), ethanol (12.6), n-propanol (11.6), i-propanol (11.5), n-butanol (10.9), amyl alcohol (9.7), Ethylene glycol (9.2) and ethylene glycol mono-acetate (12.9), Ethylene glycol diacetate (10.2), 1, 3-butylene glycol (15.4), A glycerol (16.2), methyl acetate (9.2), ethyl acetate (9.0), Propyl acetate (8.8), butyl acetate (8.7), methyl propionate (9.0), an acetone (9.5), an acetylacetone (11.1), a methyl ethyl ketone (9.2), a butyrolactone (9.2), dioxane (10.0).

[0024] Although the organic solvent whose differences of a solubility parameter with water are 4-13 exists besides the above, when liquid crystal is contacted or it dissolves in liquid crystal, an organic solvent to which the orientation of liquid crystal is reduced cannot be used for this invention. As such a thing, an aldehyde, a carboxylic acid, nitril, an amine, an amide, cyanate, isocyanate, the halogenide of

these compounds, etc. are mentioned.

[0025] As for the weight ratio of the water in the above-mentioned dispersion medium, and an organic solvent, in this invention, it is desirable that it is (water) (organic solvent) = 1:0.005-1:1. 1:0. Even if it may move after spraying that it is less than 005 on a substrate and exceeds 1:1, effectiveness does not change but is economically disadvantageous.

[0026] As for the organic solvent used for this invention, it is desirable that the boiling point is 50-300 degrees C. In case a substrate is heated after sprinkling a spacer to a substrate, since it will be hard to evaporate if there is a possibility that a mixing ratio with water may change while using it, since it is easy to evaporate if it is less than 50 degrees C and it exceeds 300 degrees C, an organic solvent may remain on a substrate.

[0027] In this invention, after sprinkling on a substrate the dispersion liquid which distributed the spacer for liquid crystal display components, it is desirable to heat said substrate in temperature of 50-300 degrees C. In the field of physics, the formula called the formula (alias name kelvin capillary tube condensation type) of Thompson is known. This is the following formula, when it is the formula showing how it changes with the magnitude of a drop, and  $p_1$ ,  $p_2$ , and  $r_1$  and  $r_2$  are made into each vapor pressure and radius about two drops, and  $\rho$  is made into the consistency of a liquid and the vapor pressure on a drop makes gamma surface tension (4);

[0028]

[Formula 1]

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (4)$$

[0029] It is the formula come out of and expressed. In M, the molecular weight of a liquid and R express a gas constant, and T expresses absolute temperature here. Since it becomes  $r_1 = \infty$  here when an oil level is a flat surface, the above-mentioned formula (4) is the following formula (5);

[0030]

[Formula 2]

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{\rho r} \quad (5)$$

[0031] It can express by carrying out.  $p$  is the vapor pressure of the drop of a radius  $r$ , and  $p_0$  is the vapor pressure on a flat surface here. Vapor pressure becomes size from the above-mentioned formula (4), so that a drop is small, and it turns out that the vapor pressure on a drop increases to the vapor pressure of the liquid which has a flat surface from the above-mentioned formula (5). For example, in the drop of a ten to 6 cm radius, there is about 10% of vapor pressure lifting as compared with a horizontal surface. When an oil level is a concave surface like the water in a capillary tube, it is set to  $r < 0$  and vapor pressure falls compared with a horizontal surface.

[0032] After sprinkling the spacer for liquid crystal display components to a substrate in this invention, the mixed solvent which intervenes between the substrates and the spacers for liquid crystal display components in the process which heats the substrate concerned in temperature of 50-300 degrees C is typically shown in drawing 1.

[0033] In this case, the oil level of the intervening mixed solvent turns into a concave surface clearly, and vapor pressure falls compared with a horizontal surface by the above-mentioned principle. When the radius of a concave oil level takes into consideration that the radius of the spacer for liquid crystal display components is 3-4 micrometers, it would be presumed that it was the about 1%, vapor pressure lowering of considerable extent will have taken place, and the elevation of boiling point of considerable extent will be observed here.

[0034] In the process which heats this substrate in temperature of 50–300 degrees C in this invention after sprinkling the spacer for liquid crystal display components to a substrate It will happen a grade. the elevation of boiling point of the mixed solvent which intervenes between a substrate and the spacer for liquid crystal display components is remarkable — The mixed solvent remains in the part after the mixed solvent which exists on the substrate with which the spacer for liquid crystal display components does not exist evaporates away, and it is imagined as what produces liquid bridge formation between a substrate and the spacer for liquid crystal display components. The very large thing is known as compared with force other than the bridge formation force committed between a substrate and the spacer for liquid crystal display components, for example, the van der Waals (Van der Waals) force, electrostatic force; etc., and the bridge formation force of the above-mentioned liquid bridge formation has become the cause which does the effectiveness of this invention so.

[0035] It is not limited especially as an organic system raw material which constitutes the spacer for liquid crystal display components concerning this invention. For example, polyethylene, polypropylene, the poly methyl pentene, a polyvinyl chloride, Polytetrafluoroethylene, polystyrene, polymethylmethacrylate, Polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, a polyamide, A line or crosslinked polymer polymers, such as polyimide, polysulfone, polyphenylene oxide, and polyacetal; An epoxy resin, Phenol resin, melamine resin, benzoguanamine resin, an unsaturated polyester resin, The resin which has the structure of cross linkage, such as a divinylbenzene polymer, a divinylbenzene–styrene copolymer, a divinylbenzene–acrylic ester copolymer, a diallyl phthalate polymer, and a triallyl isocyanurate polymer, is mentioned.

[0036] Especially, the resin which has the structure of cross linkage, such as a divinylbenzene–styrene copolymer, a divinylbenzene–acrylic ester copolymer, and a diallyl phthalate polymer, is desirable.

[0037] It is not limited especially as an inorganic system raw material which constitutes the spacer for liquid crystal display components concerning this invention, for example, silicic–acid glass, borosilicate glass, lead glass, soda lime glass, an alumina, alumina silicate, etc. are mentioned. Especially, silicic–acid glass and borosilicate glass are desirable.

[0038] Especially the configuration of the spacer for liquid crystal display components concerning this invention is not limited, for example, the thing of the shape of the shape of the shape of a true globular form and an ellipse globular form and a cylindrical shape etc. is mentioned. Moreover, especially the particle size is not limited, either, but, in a true globular form case, the diameter of 0.1–100 micrometers is good, and 1–30 micrometers is still more desirable. In an ellipse globular form case, 0.1–100 micrometers of minor axes are good, 1–30 micrometers is still more desirable, 1–10 are desirable especially desirable, and the ratios of a major axis and a minor axis are 1–5. In the case of–like [ cylindrical shape ], the diameter of 0.1–100 micrometers is good, 1–30 micrometers is still more desirable, 1–50 are desirable especially desirable, and the ratios of the cylindrical die length and a diameter are 1–10.

[0039] In this invention, in case the dispersion medium which consists of water and an organic solvent is made to carry out distributed suspension, the rate of 0.5 – 25 weight section performs the above–mentioned spacer for liquid crystal display components desirable especially preferably to the dispersion–medium 100 weight section at a rate of the spacer 0.1 for liquid crystal display components – 50 weight sections. When it was the rate of under the 0.1 weight section, and is made to sprinkle on a substrate, and the spacer spraying number per unit area of a substrate may be insufficient and the rate of 50 weight sections is exceeded, dispersion liquid become slurry–like and there is a possibility that the trouble with which the nozzle of spraying equipment is got blocked may arise.

[0040] When the dispersion liquid which distributed the spacer for liquid crystal display components as mentioned above are a true globular form spacer with which the spacer for liquid crystal display components consists of an organic system raw material, the spraying number is 2 1mm of substrates. When it is the true globular form spacer which consists of 50–500 hits and an inorganic system raw material, the spraying number is 2 1mm of substrates. It can adjust within the limits of 10–100 hits.

[0041] In this invention, the wet spraying equipment (shown in drawing 2 ) which can use the spacer spraying equipment of various formats, will not be limited especially if it is wet spraying equipment, for example, is indicated by JP,62-286023,A, the wet spraying equipment (shown in drawing 3 ). currently indicated by JP,1-161218,A are mentioned.

[0042]

[Embodiment of the Invention] (Example) Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0043] 100g of mixed solvents which mixed ethanol with water to the weight ratio 1:0.3 was made to distribute with mean-particle-diameter [ of 6.73 micrometers ], and a standard deviation of 0.16 micrometers spacer 2g which consists of an example 1 divinylbenzene system copolymer. It sprinkled on the glass substrate of the square whose one side is 15cm using the spraying equipment which showed this spacer distribution mixed solvent to drawing 2 . For the spraying consistency on the substrate of the spacer in this case, the result of observation with a magnifier is 2 1mm. They were 110 hits. Thus, the substrate which sprinkled the spacer was heated in gear oven for 1 hour at 85 degrees C, the mixed solvent on the substrate of the part where a spacer does not exist was evaporated, and the spacer was fixed on the substrate.

[0044] About the sample which obtained [ fixed on the substrate ] the spacer in this way, it is the environmental-test approach (the electrical and electric equipment and electron) JIS. C When the sinusoidal vibration test according to 0040 was performed and the location of a spacer was checked, the predetermined location on a substrate was fixed. Moreover, those results were good, as a result of producing a liquid crystal display component with a conventional method, making it drive actually using this sample offering substrate and evaluating display quality of that image (comprehensive assessment trial).

[0045] It carried out like the example 1 except whenever [ class / of an example 2 - an example 8, the construction material of the spacer used example of example of comparison 1- comparison 4, mean particle diameter and its standard deviation, and mixed solvent / and its mixing ratio, amount / of the spacer used /, and stoving temperature / of the substrate after spacer spraying ], and, time amount, etc. having been shown in a table 1. Those results were shown in a table 1. In addition, the value indicated by the column of an organic solvent is a solubility parameter among a table 1, and the inside of a parenthesis is the difference of a solubility parameter with water.

[0046]

[A table.1]

	スペーサ 材質	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{m}$ )	有機溶媒 係数 ( $\Delta$ )	対水重量比 (水:溶媒)	スペーサ量 (g)	散布密度 (粒/ $\text{mm}^2$ )	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱時間 (hr)	正負放電動 試験の結果	総合評価 試験の結果
実施例 1	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.8)	1:0.3	2	110	75	1	移動せず	○
比較例 1	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.8)	1:0.004	2	90	75	1	移動あり	×
比較例 2	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.8)	1:0.3	2	115	75	1	移動あり	×
比較例 3	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	---	1:0	2	75	100	1	移動あり	×
比較例 4	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	ジブチル 7.8 (13.3)	1:0.008	2	80	35	1	移動あり	×
実施例 2	シリカ	4.38	0.10	エタノール 12.6 (8.8)	1:0.3	0.5	35	75	1	移動せず	○
比較例 5	シリカ	4.38	0.10	---	1:0	0.5	25	100	1	移動あり	×
実施例 3	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	1-ブタノール 11.5 (9.7)	1:0.15	2	120	80	1.5	移動せず	○
実施例 4	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	n-ブタノール 10.9 (10.3)	1:0.05	2	110	115	1.5	移動せず	○
実施例 5	シリカ	4.38	0.10	エタノール 12.6 (8.8)	1:0.2	0.4	30	180	1.0	移動せず	○
実施例 6	シリカ	4.38	0.10	酢酸エチル 8.0 (12.2)	1:0.07	0.4	35	75	1.0	移動せず	○
実施例 7	シリカ	4.38	0.10	7-ヒドロキ 11.1 (10.1)	1:0.1	0.5	25	140	1.5	移動せず	○
実施例 8	ポリアクリル 共重合体	6.73	0.16	ジメチル 10.0 (11.2)	1:0.2	1.5	135	100	2.0	移動せず	○

\*比較例 4 のエチルエーテルとは、水との溶解度パラメータの差が 13.3 である。また、この値が 4 以下の有機溶媒は本発明の観点では存在しない。

[0047]

[Effect of the Invention] The sewage sprinkling of the spacer for liquid crystal display components of

this invention can offer the sewage sprinkling of the spacer which does not move on a substrate after spraying by simple actuation, without using the component for which the engine performance of liquid crystal display components, such as adhesives, is reduced, since it consists of an above-mentioned configuration.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** After sprinkling the spacer for liquid crystal display components to a substrate in this invention, it is drawing having shown typically the mixed solvent which intervenes between the substrates and the spacers for liquid crystal display components in the process which heats the substrate concerned in temperature of 50-300 degrees C.

**[Drawing 2]** It is drawing having shown typically an example of the wet spraying equipment which can be used in this invention.

**[Drawing 3]** It is drawing having shown typically an example of the wet spraying equipment which can be used in this invention.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-212101

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 2 F 1/1339  
1/1341

識別記号

5 0 0

F I

G 0 2 F 1/1339  
1/1341

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-16882

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月29日

(71) 出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 齊内 和夫

大阪市北区西天満2-4-4 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 山田 都一

大阪市北区西天満2-4-4 積水フラインケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 九十九 高秋

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサの散布方法

(57) 【要約】

【課題】 接着剤等の液晶表示素子の性能を低下させる成分を用いることなく、簡便な操作により散布後に基板上で移動することがないスペーサの散布方法を提供する。

【解決手段】 液晶表示素子用スペーサを分散媒中に分散させて分散液を得た後、上記分散液を基板上に散布することよりなる液晶表示素子用スペーサの散布方法であって、上記分散媒は、水と有機溶媒との混合溶媒であり、水と有機溶媒との溶解度パラメータの差が、4～13である液晶表示素子用スペーサの散布方法。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶表示素子用スペーサを分散媒中に分散させて分散液を得た後、前記分散液を基板上に散布することよりなる液晶表示素子用スペーサの散布方法であって、前記分散媒は、水と有機溶媒との混合溶媒であり、水と有機溶媒との溶解度パラメータの差が、4～13であることを特徴とする液晶表示素子用スペーサの散布方法。

【請求項2】 水と有機溶媒との重量比は、(水) :

(有機溶媒) = 1 : 0.005～1 : 1であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用スペーサの散布方法。

【請求項3】 液晶表示素子用スペーサを分散させた分散液を基板上に散布した後に、前記基板を、5.0～30.0℃の温度に加熱することを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子用スペーサの散布方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2枚の電極付き透明基板（以下「基板」という）を対向させて配置した液晶セル中に液晶を封入した液晶表示素子において、基板の間隔を均一かつ正確に制御するために使用される液晶表示素子用スペーサの基板への散布方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子用スペーサの基板への散布は、従来から、プラスチックや無機材料からなる一定粒径のスペーサを、各種の溶媒に分散させて基板に散布する方法（湿式散布方法）、全く溶媒を用いないで基板に散布する方法（乾式散布方法）のいずれかで行われていた。

【0003】しかしながら、このようにして散布されたスペーサは、液晶表示素子に液晶を注入する以前の空セルを組み立てる工程において、基板上の異物等を除く目的で行われる基板上への空気の吹きつけ又は吸引の際に、いったん基板上に配置されたスペーサが飛散消失する問題があった。

【0004】更に、空セルの組み立て工程において、一方の基板にスペーサを散布した後、他方の基板をそれに重ね合わせる際の僅かな風圧により、スペーサが移動したり飛散消失したりする問題もあった。

【0005】このような問題を解決するため、スペーサの表面に接着層を設けて、基板にスペーサを接着させて固定させる方法等が提案されている。

【0006】特開平1-247155号公報には、固体粒子の表面に有機チタネート化合物を処理して得られるチタン酸化物層が形成され、該チタン酸化物層の表面にホットメルト型接着性樹脂層が設けられているスペーサ用の複層構造微細物が開示されている。

【0007】特開平2-297518号公報には、スペーサを基板上に散布し固定するに際して、スペーサ、ス

ペーサを分散させる分散媒及び該分散媒に可溶なラジカル重合性不飽和基含有化合物を配合してなるスペーサ分散液を基板上に散布した後、スペーサ分散液を蒸発乾固するとともにラジカル重合性不飽和基含有化合物を重合させる方法が提案されている。

【0008】しかしながら、このようにスペーサの表面に接着層を設けて基板にスペーサを接着させて固定させる方法においては、一般に、その構成成分が有機物であっても無機物であっても、微粒子の表面に接着性樹脂層を被覆することは困難であり、微粒子表面に被覆した接着性樹脂層が脱離しやすい欠点がある。

【0009】そして、ホットメルト型接着性樹脂層をスペーサに被覆してこのような脱離を阻止する方法では、該ホットメルト型接着性樹脂を熱溶液又は分散液の形態にして用いているので、ホットメルト型接着性樹脂層で被覆されたスペーサが夾雑物なしに得られるものではなく、目的物以外の副産物としてホットメルト型接着性樹脂の微粉末が多量に混在したものが得られる結果となってしまう。

【0010】このようにして得られたスペーサは、副産物をスペーサから分離するのが極めて困難であり、液晶中に副産物が浮遊して液晶の配向を乱し、液晶表示素子の性能の低下を招く欠点を有していた。

【0011】また、基板上に分散したスペーサ分散液を蒸発乾固するとともにラジカル重合性不飽和基含有化合物を重合する方法においては、スペーサ分散液に含まれているラジカル重合性不飽和基含有化合物がすべて重合しスペーサを基板に接着する成分となることはあり得ず、重合しないで残存するラジカル重合性不飽和基含有化合物が液晶中に溶出して液晶の配向を乱し、液晶表示素子の性能の低下を招く欠点を有していた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み、接着剤等の液晶表示素子の性能を低下させる成分を用いることなく、簡便な操作により散布後に基板上で移動することがないスペーサの散布方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶表示素子用スペーサを分散媒中に分散させて分散液を得た後、前記分散液を基板上に散布することよりなる液晶表示素子用スペーサの散布方法であって、前記分散媒は、水と有機溶媒との混合溶媒であり、水と有機溶媒との溶解度パラメータの差が、4～13であることを特徴とする液晶表示素子用スペーサの散布方法である。以下に、本発明を詳述する。

【0014】本発明の液晶表示素子用スペーサの散布方法においては、液晶表示素子用スペーサを分散させる分散液を構成する分散媒にその特徴がある。上記分散媒は、水と有機溶媒とからなり、かつ、その溶解度パラメ

(3)

3

ータの差が重要である。本発明者らは、上記溶解度パラメータの差が、4～13である場合に、極めて良好な結果が得られることを見だし、本発明を完成したものである。

【0015】本明細書において、「溶解度パラメータ」とは、接着ハンドブック第3版（1996年、日刊工業新聞社発行）の第330頁から第335頁にわたって記載されているものをいう。

【0016】溶媒の相溶性は、それらの溶解度パラメータ（SP）とモル容積（V）が重要な役割を果たしており、溶媒同士のSPとVとが互いに近接したときに相溶する。しかしながら、SPとVとが互いに離れていても、互いの分子間に水素結合が働くときには相溶する。

【0017】溶媒のSPは、溶媒相互の溶解性を定量的に推定することができる実用的で便利な尺度である。上記溶媒のSPは、スモール（Small）のモル引力定数（ΔF）から次式により決定することができる。

【0018】 $\delta = \Sigma \Delta F / V$  (1)

ここに、 $\delta$ ＝SP値、 $\Delta F$ ＝原子団のモル引力定数、 $V$ ＝溶媒のモル容積＝ $M/d$ を表す。

【0019】スモールは、各原子団のΔF値を一覧表にしたが、この値を用いて上記式（1）から計算したSP値は、OH基等の水素結合する基を持つ溶媒では不正確であった。沖津は、この点を考慮して、スモールのΔFより正確なΔFを提案した。また、沖津は、この補正された各原子団のΔFとΔvとを先に引用した接着ハンドブックの第332頁の表に示している。

【0020】これらの値を用いると、下記式（2）及び下記式（3）から、SPとVとを同時に決定することができる。

【0021】 $\delta = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v$  (2)

$V = \Sigma \Delta v$  (3)

【0022】本発明において、水と混合される溶解度パラメータの差が4～13である有機溶媒としては、水のSPが21.2であることから、以下のものを例示することができる。以下の例示の後のかつこ内の数字は、沖津の式に示された各原子団のΔFとΔv、及び、上記式（2）、上記式（3）を用いて計算したSPの値である。

【0023】メタノール（14.4）、エタノール（12.6）、n-プロパノール（11.6）、i-プロパノール（11.5）、n-ブタノール（10.9）、ア\*

4

\*ミルアルコール（9.7）、エチレングリコール（9.2）、エチレングリコールモノアセテート（12.9）、エチレングリコールジアセテート（10.2）、1,3-ブチレングリコール（15.4）、グリセリン（16.2）、酢酸メチル（9.2）、酢酸エチル（9.0）、酢酸プロピル（8.8）、酢酸ブチル（8.7）、プロピオン酸メチル（9.0）、アセトン（9.5）、アセチルアセトン（11.1）、メチルエチルケトン（9.2）、ブチロラクトン（9.2）、ジオキサン（10.0）。

【0024】水との溶解度パラメータの差が4～13である有機溶媒は、上記以外にも存在するが、液晶と接触し又は液晶に溶解した場合に、液晶の配向を低下させるような有機溶媒は、本発明に用いることができない。このようなものとして、例えば、アルデヒド、カルボン酸、ニトリル、アミン、アミド、シアネート、イソシアネート、及び、これら化合物のハロゲン化物等が挙げられる。

【0025】本発明においては、上記分散媒中の水と有機溶媒との重量比は、（水）：（有機溶媒）＝1：0.005～1：1であることが好ましい。1：0.005未満であると散布後に基板上で移動する可能性があり、1：1を超えても効果は変わらず経済的に不利である。

【0026】本発明に用いる有機溶媒は、沸点が、50～300℃であることが好ましい。50℃未満であると、蒸発しやすいために使用中に水との混合比が変化してしまうおそれがあり、300℃を超えると蒸発しにくいために基板にスペーサを散布した後に基板を加熱する際に有機溶媒が基板上に残存してしまうことがある。

【0027】本発明においては、液晶表示素子用スペーサを分散させた分散液を基板上に散布した後に、前記基板を、50～300℃の温度に加熱することが好ましい。物理学の領域において、トムソンの式（別名ケルビン毛細管凝縮式）と呼ばれる式が知られている。これは、液滴上の蒸気圧が液滴の大きさによりどのように変化するかを示す式であり、二つの液滴について、 $p_1$ 、 $p_2$ 及び $r_1$ 、 $r_2$ を、それぞれの蒸気圧及び半径とし、 $\rho$ を液体の密度、 $\gamma$ を表面張力とすると、下記式（4）；

【0028】

【式1】

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (4)$$

【0029】で表される式である。ここに、Mは液体の分子量、Rは気体定数、Tは絶対温度を表す。ここで、液面が平面であるときは、 $r_1 = \infty$ となるため、上記式

（4）は、下記式（5）；

【0030】

【式2】、

(4)

$$\frac{5}{RT} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma}{\rho r}$$

(5)

【0031】として表すことができる。ここに、 $p$ は、半径  $r$  の液滴の蒸気圧、 $p_0$  は、平面上の蒸気圧である。上記式 (4) から液滴が小さいほど蒸気圧は大きくなり、上記式 (5) より平面をもつ液体の蒸気圧に対して液滴上の蒸気圧が増すことが判る。例えば、半径  $10^{-6}$  cm の液滴では、水平表面に比較して約 10 % の蒸気圧上昇がある。毛細管中の水のように液面が凹面である場合には、 $r < 0$  となり、蒸気圧は水平表面に比べて低下する。

【0032】図 1 には、本発明において基板に液晶表示素子用スペーサを散布した後、当該基板を  $50 \sim 300^\circ\text{C}$  の温度に加熱する工程における基板と液晶表示素子用スペーサとの間に介在する混合溶媒を模式的に示す。

【0033】この場合、介在する混合溶媒の液面は明らかに凹面となり、上述の原理で蒸気圧は水平表面に比べて低下する。ここで凹型液面の半径は、液晶表示素子用スペーサの半径が  $3 \sim 4 \mu\text{m}$  であることを考慮すると、その 1 % 程度であると推定され、相当程度の蒸気圧低下が起こっていることとなり、相当程度の沸点上昇が観察されることになる。

【0034】本発明においては、基板に液晶表示素子用スペーサを散布した後、この基板を  $50 \sim 300^\circ\text{C}$  の温度に加熱する工程において、基板と液晶表示素子用スペーサとの間に介在する混合溶媒の沸点上昇がかなりの程度起こることとなり、液晶表示素子用スペーサの存在しない基板上に存在する混合溶媒が蒸発し去った後の個所に混合溶媒は残存していて、基板と液晶表示素子用スペーサとの間に液体架橋を生ずるものと推察される。上記液体架橋の架橋力は、基板と液晶表示素子用スペーサとの間に働く架橋力以外の力、例えば、ファンデルワールス (Van der Waals) 力や静電気力等に比較して極めて大きいことが知られており、本発明の効果を奏する原因となっている。

【0035】本発明に係る液晶表示素子用スペーサを構成する有機系素材としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状又は架橋高分子重合体；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合

体等の架橋構造を有する樹脂等が挙げられる。

【0036】なかでも、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の架橋構造を有する樹脂が好ましい。

【0037】本発明に係る液晶表示素子用スペーサを構成する無機系素材としては特に限定されず、例えば、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス、ソーダ石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等が挙げられる。なかでも、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラスが好ましい。

【0038】本発明に係る液晶表示素子用スペーサの形状は特に限定されず、例えば、真球形状、楕円球形状、円柱形状のもの等が挙げられる。また、その粒径も特に限定されず、真球形状の場合には、直径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  がよく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$  が更に好ましい。楕円球形状の場合には、短径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  がよく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$  が更に好ましく、長径と短径との比は、 $1 \sim 10$  が好ましく、特に好ましくは  $1 \sim 5$  である。円柱形状の場合には、直径  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  がよく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$  が更に好ましく、円柱の長さとの比は、 $1 \sim 50$  が好ましく、特に好ましくは  $1 \sim 10$  である。

【0039】本発明においては、上記液晶表示素子用スペーサを、水と有機溶媒とからなる分散媒に分散懸濁させる際は、分散媒 100 重量部に対して、液晶表示素子用スペーサ  $0.1 \sim 50$  重量部の割合で行うのが好ましく、特に好ましくは  $0.5 \sim 25$  重量部の割合である。 $0.1$  重量部未満の割合であると、基板上に散布させたときに基板の単位面積当たりのスペーサ散布個数が不足することがあり、 $50$  重量部の割合を超えると、分散液がスラリー状となって、散布装置のノズルが詰まってしまう支障が生じるおそれがある。

【0040】上記のように液晶表示素子用スペーサを分散した分散液は、液晶表示素子用スペーサが有機系素材からなる真球形状のスペーサである場合には、散布個数は、基板  $1\text{mm}^2$  あたり  $50 \sim 500$  個、無機系素材からなる真球形状のスペーサである場合には、散布個数は、基板  $1\text{mm}^2$  あたり  $10 \sim 100$  個の範囲内に調整することができる。

【0041】本発明においては、種々の形式のスペーサ散布装置を使用することができ、湿式散布装置であれば特に限定されず、例えば、特開昭 62-286023 号公報に開示されている湿式散布装置 (図 2 に示す)、特開平 1-161218 号公報に開示されている湿式散布装置 (図 3 に示す) 等が挙げられる。

【0042】

(5)

7

【発明の実施の形態】（実施例）以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0043】実施例1

ジビニルベンゼン系共重合体からなる平均粒径6.73  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.16  $\mu\text{m}$ のスペーサ2gを、水とエタノールを重量比1:0.3に混合した混合溶媒100gに分散させた。このスペーサ分散混合溶媒を、図2に示した散布装置を用いて一辺が15cmの正方形のガラス基板上に散布した。この場合のスペーサの基板上における散布密度は、拡大鏡で観察の結果は1mm<sup>2</sup>あたり110個であった。このようにしてスペーサを散布した基板を、ギヤオープン中において85℃に1時間加熱して、スペーサの存在しない箇所の基板上の混合溶媒を蒸発させ、スペーサを基板上に固定した。

【0044】かくしてスペーサを基板上に固定して得た試料について、環境試験方法（電気・電子）JIS C\*

8

\* 0040に準じた正弦波振動試験を行って、スペーサの位置を確認したところ、基板上の所定位置に固定化されていた。また、この供試基板を用いて、常法により液晶表示素子を作製し、実際に駆動させてその画像の表示品質を評価（総合評価試験）した結果、その成績は良好であった。

【0045】実施例2～実施例8、比較例1～比較例4使用するスペーサの材質、平均粒径及びその標準偏差、混合溶媒の種類及びその混合比、スペーサの使用量、スペーサ散布後の基板の加熱温度及び時間等を表1に示したようにしたこと以外は、実施例1と同様に実施した。それらの結果を表1に示した。なお、表1中、有機溶媒の欄に記載されている値は溶解度パラメータであり、カッコ内は水との溶解度パラメータの差である。

#### 【0046】

【表1】

	スペーサ 材質	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{m}$ )	有機溶媒 値( $\Delta$ )	対水重量比 (水:溶媒)	スペーサ量 (g)	散布密度 (個/mm <sup>2</sup> )	加熱温度 (℃)	加熱時間 (hr)	正弦波振動 試験の結果	総合評価 試験の結果
実施例1	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.6)	1:0.3	2	110	75	1	移動せず	○
比較例1	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.6)	1:0.004	2	90	75	1	移動あり	×
比較例2	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	エタノール 12.6 (8.6)	1:0.3	2	115	75	1	移動あり	×
比較例3	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	—	1:0	2	75	100	1	移動あり	×
比較例4	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	エチルエーテル * 7.9 (13.3)	1:0.06	2	80	35	1	移動あり	×
実施例2	シリカ	4.38	0.10	エタノール 12.6 (8.6)	1:0.3	0.5	35	75	1	移動せず	○
比較例5	シリカ	4.38	0.10	—	1:0	0.5	25	100	1	移動あり	×
実施例3	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	イソプロパノール 11.5 (8.7)	1:0.15	2	120	80	1.5	移動せず	○
実施例4	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	n-ブタノール 10.9 (10.3)	1:0.05	2	110	115	1.5	移動せず	○
実施例5	シリカ	4.38	0.10	エチレンコラー /797 12.9 (8.3)	1:0.2	0.4	30	180	1.0	移動せず	○
実施例6	シリカ	4.38	0.10	酢酸エチル 8.0 (12.2)	1:0.07	0.4	35	75	1.0	移動せず	○
実施例7	シリカ	4.38	0.10	797/797 11.1 (10.1)	1:0.1	0.5	25	140	1.5	移動せず	○
実施例8	ジビニルベン 共重合体	6.73	0.16	ジオキサン 10.0 (11.2)	1:0.2	1.5	135	100	2.0	移動せず	○

\*比較例4のエチルエーテルとは、水との溶解度パラメータの差が13.3である。また、この差が4以下の有機溶媒は本発明の観点では存在しない。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用スペーサの散布方法は、上述の構成からなるので、接着剤等の液晶表示素子の性能を低下させる成分を用いることなく、簡便な操作により散布後に基板上で移動することがないスペーサの散布方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において基板に液晶表示素子用スペーサ

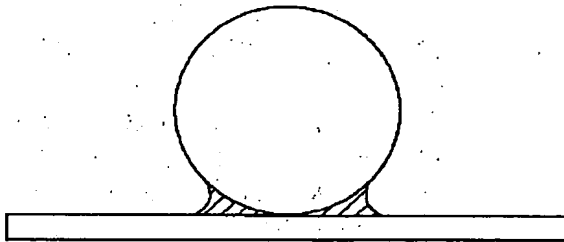
を散布した後、当該基板を50～300℃の温度に加熱する工程における基板と液晶表示素子用スペーサとの間に介在する混合溶媒を模式的に示した図である。

【図2】本発明において用いることができる湿式散布装置の一例を模式的に示した図である。

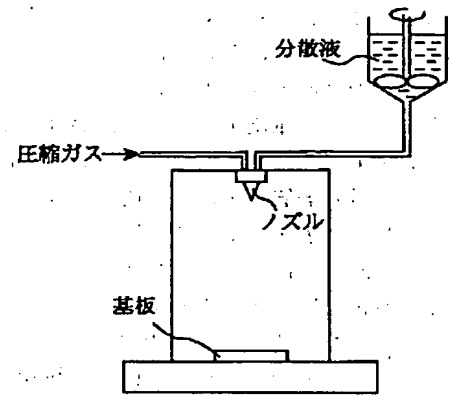
【図3】本発明において用いることができる湿式散布装置の一例を模式的に示した図である。

(6)

【図1】



【図2】



【図3】

